

DIALOG(R) File 347:JAPIO  
(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03237027

PRODUCTION OF POROUS SEPARATING MEMBRANE

PUB. NO.: 02-212527 [JP 2212527 A]  
PUBLISHED: August 23, 1990 (19900823)  
INVENTOR(s): MATSUMOTO YASUYO  
APPLICANT(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD [000213] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 01-031142 [JP 8931142]  
FILED: February 13, 1989 (19890213)

PCT search  
- A -

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a porous separating membrane having high mechanical strengths and a high separation efficiency by irradiating a polymer film comprising a hydrophobic polymer with high-energy charged particles to cause irradiation damages to the film, chemically etching this film and grafting a hydrophilic monomer onto the film.

CONSTITUTION: A polymer film is irradiated with high-energy charged particles ( $\geq 1\text{MeV}$ ) substantially at right angles with respect to the film to give traces (irradiation damages) formed by the scission of the polymer chain on the film. As the polymer film, a hydrophobic polymer such as polyethylene, polypropylene, an ethylene/.alpha.-olefin copolymer or vinylidene fluoride is used. This film is chemically etched by immersion in an etchant (e.g.  $\text{H}(\text{sub } 2)\text{SO}(\text{sub } 4)+\text{K}(\text{sub } 2)\text{Cr}(\text{sub } 2)\text{O}(\text{sub } 7)$ ), and a hydrophilic monomer such as acrylic acid (desirably in a concentration of 10-80wt.%) is grafted onto the film to obtain a porous separating membrane useful as a fine filtration membrane or an ultrafiltration membrane.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-212527

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 J 9/36  
// C 08 L 23:02  
27:12

識別記号  
CES  
CEW  
庁内整理番号  
8517-4F  
8517-4F

⑭ 公開 平成2年(1990)8月23日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 多孔性分離膜の製造方法

⑯ 特 願 平1-31142

⑰ 出 願 平1(1989)2月13日

⑱ 発 明 者 松 本 安 世 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑳ 代 理 人 弁理士 西川 繁明

明 細 書

1. 発明の名称

多孔性分離膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 高分子フィルムに高エネルギー荷電粒子を照射して照射構傷を形成した後、化学的にエッチングして得られる多孔膜に、親水性モノマーをグラフト重合することを特徴とする多孔性分離膜の製造方法。

(2) 高分子フィルムがポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、ポリフッ化ビニリデンなどの疎水性ポリマーからなるものである請求項1記載の多孔性分離膜の製造方法。

(3) 親水性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーである請求項1記載の多孔性分離膜の製造方法。

(4) 前記多孔膜に電子線や $\gamma$ 線を照射した後、親水性モノマーと接触させて、グラフト重合反応を行なわせる請求項1記載の多孔性分離膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、エッチング法(飛跡-浸食法)による多孔性分離膜に関し、さらに詳しくは、機械的強度が高く、かつ、親水性モノマーをグラフトすることにより表面が改質された多孔性分離膜の製造方法に関する。

本発明の多孔性分離膜は、精密濾過膜や限外濾過膜等として好適に利用される。

(従来技術)

分離機能を有する高分子膜は、精密濾過、限外濾過、逆浸透、透析、気体分離、透過気化、電気透析などの膜分離法に応用されている。その中でも多孔性分離膜は、精密濾過膜や限外濾過膜などとして広範な分野で使用されている。

ところで、従来、多孔性分離膜の製造法として

は、延伸法、焼結法、相分離法、エッチング法など各種の方法が知られているが、それぞれ長所と欠点を有している。

例えば、焼結法により、ポリテトラフルオロエチレンの微粒子をフィルムに圧延し、焼結して得られる焼結膜は、孔径が不均一で、機械的強度が小さい。

延伸法により、ポリテトラフルオロエチレンやポリオレフィンなどの部分結晶性をもつポリマーフィルムを延伸して得られる延伸膜は、3次元網目構造を有しており、また、延伸条件によって孔径を制御しているため、見掛けの孔径が不均一であり、対象とする分離物の精製または除去における分離効率（選択的透過性）が不十分である。

相分離法による非対称膜の製造法によれば、セルロースエステル、ポリアミド、ポリスルホンなどを対象として、これらのポリマーを溶剤に溶解し、さらに添加剤を加えてドープ液とする。このドープ液を平板上に流延し、所定時間経過後に貧溶媒と接触させて多孔膜を得るのであるが、この

ところで、最近、例えば、バイオテクノロジーの分野等で、細菌やウイルス等を高効率で分離する技術が要求されているが、この場合、多孔性分離膜は生体との適合性が必要とされ、使用できる高分子材料の種類に制限がある。このような高分子としては、例えば、ポリビニルアルコールやエチレン-ビニルアルコール共重合体等の親水性の大きなポリマーがあるが、いずれも機械的強度が低いため、実用面からは膜厚を厚くする必要がある。

しかし、エッチング法では、市販のイオン加速器を利用する場合、通常、1 MeV以上のエネルギーをもつ粒子が使用されるが、せいぜい10 MeVまでのエネルギー粒子が利用されているにすぎない（特開昭59-117546号公報など）。したがって、その程度の低エネルギー粒子でかけられる膜の厚さには限界があるため、これらの親水性ポリマーを対象として、エッチング法により、実用的な強度を有する膜厚の多孔性分離膜を得ることは困難である。

方法による多孔膜は、多孔層の上に活性層である緻密層または多孔質スキン層を有している。この方法では、溶剤、沈殿剤、あるいは粘性調節剤の選択や製膜条件によって、孔径を制御しているため、多孔膜の見掛けの孔径が不均一で、やはり分離効率に限界がある。

一方、高分子フィルムに原子炉から発生した中性子を含む高エネルギーの荷電粒子（イオン）を照射すると、フィルムにポリマー鎖が切断された飛跡が残る。この飛跡をアルカリなどのエッチング剤によりエッチングして多孔膜を得るエッチング法がある（特公昭52-3987号公報、特開昭59-117546号公報など）。エッチング法によれば、非常に均一なほとんど完全に円筒状の垂直孔をもつ膜（毛管孔膜）を得ることができ、分離膜として使用した場合、良好な分離効率を発揮する。現在、エッチング法による多孔性分離膜として、ポリカーボネートやポリエステル薄膜（6~10 μm程度の厚さ）が市販されている（Nuclepore社製）。

しかも、これらの親水性ポリマーは、強度が弱いので、外圧により孔径が容易に変形してしまい、分離性能が影響される。また、親水性の大きいポリマーには、水に溶け易いものや膨潤し易いものがあり、それらは水系での生体等の分離用には不適当である。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、エッチング法により、機械的強度および分離効率が大きく、しかも親水性を付与された多孔性分離膜を提供することにある。

また、本発明の目的は、生体適合性やイオン交換能等の機能性が付与された多孔性分離膜をエッチング法により製造することにある。

本発明者は、従来技術の有する前記問題点を解決すべく鋭意研究した結果、高分子フィルムに高エネルギー荷電粒子を照射して照射損傷を形成した後、化学的にエッチングすることにより得られる多孔膜において、その表面に親水性モノマーをグラフト重合すれば、例えば、高分子フィルムとして薄膜でも機械的強度の大きい疎水性のフィル

ムを用いた場合であっても、親水性等の機能が付与された多孔性分離膜を得ることができることを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明の要旨は、高分子フィルムに高エネルギー荷電粒子を照射して照射損傷を形成した後、化学的にエッチングして得られる多孔膜に、親水性モノマーをグラフト重合することを特徴とする多孔性分離膜の製造方法にある。

かくして本発明によれば、エッチング法により機械的強度の大きな高分子フィルムから孔径の均一な高分離効率の多孔膜を得、これにアクリル酸などの親水性モノマーをグラフト重合させることにより、親水性、生体適合性等の機能が付与された多孔性分離膜を提供することができる。また、グラフト重合は、電子線照射などの高エネルギー照射法により容易に行なうことができる。

以下、本発明について詳述する。

(高分子フィルム)

子を含んでいてもよい。エネルギー域としては、1 MeV以上が適当である。

高分子フィルムに、高エネルギー荷電粒子を膜に対してほぼ垂直に照射し、これによってフィルムにポリマー鎖が切断された飛跡(照射損傷)を与える。次に、この飛跡を化学的にエッチングして均一な直孔型の孔を有する多孔膜を得る。

化学的なエッチング処理は、通常、照射損傷を与えた高分子フィルムをエッチング剤に所定時間浸漬して行なう。エッチング剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ溶液や硝酸、硫酸等の酸性溶液などや過マンガン酸カリウム等の酸化剤が使用できる。

孔密度は照射時間等により、孔径はエッチング剤中の浸漬時間等によって制御することができる。

(グラフト重合)

本発明は、エッチング法により得られた多孔膜に親水性モノマーをグラフト重合させて、親水性などの機能を付与する点に特徴を有する。

本発明で使用する高分子フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、ポリフッ化ビニリデンなどからなる機械的強度の大きいフィルムを挙げることができる。

高分子フィルムとは、フィルムのみならずシート状物などを含む薄膜を意味する。フィルムの厚さは、エッチング法により多孔膜を形成できる大きさであれば、特に限定されない。

(多孔膜の製造方法)

本発明では、まず、高分子フィルムに高エネルギー荷電粒子を照射して照射損傷を形成した後、化学的にエッチング処理を行ない、多孔膜を製造する。

本発明における高エネルギー荷電粒子(イオン)とは、核分裂性物質の核分裂によって得られる核分裂片やイオン加速器によって得られる加速イオン等が挙げられる。原子炉から発生した中性子を含む荷電粒子など、荷電粒子以外に非荷電粒

本発明において用いることのできる親水性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、アクリルアミド、メタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。これらの親水性モノマーは、それぞれ単独で、あるいは複数種組み合わせて用いることができる。

また、親水性モノマーとともに、スチレンやエチルメタクリレートなどの疎水性モノマーを併用し、親水性と疎水性のバランスをとってもよい。

グラフト重合は、高エネルギー照射法により好適に行なうことができる。

ポリエチレンなどのフィルム(固相状態)に空气中で $\gamma$ 線や電子線のような高エネルギーを照射すると、高分子鎖の近傍にフリーラジカルや過酸化物が発生し、これらが高分子鎖の水素原子を引き抜き、ラジカルを生成させる。この状態のところに親水性モノマーを接触させると、このラジカルを起点として付加重合がラジカル的に開始さ

れ、グラフト重合が進行する。

そこで、エッチング法により得られた多孔膜に電子線等の高エネルギーを照射し、しかる後、親水性モノマーの溶液中に浸漬するか、あるいは親水性モノマーを塗布することによりグラフト重合を行なう。または、多孔膜の表面に親水性モノマーを存在させた状態で電子線を照射する方法、あるいはその後さらに親水性モノマー溶液中に浸漬しグラフト重合を続行させる方法などもある。ただし、グラフト重合により生成するポリマーによって、多孔膜の孔が閉塞しないように、グラフト率を調整するか、多孔膜の表面に存在させる親水性モノマー量を調節する。多孔膜の片面にのみ親水性モノマーを存在させてグラフト重合を行ない、片面のみを改質することもできる。

高エネルギー線照射およびグラフト反応は、不活性ガス中で行なってもよい。放射線量は、ポリマーや親水性モノマーの種類等によって適宜定め得るが、通常、0.1~12 Mradの範囲内で、多孔膜が劣化しない範囲を選択する。グラフト

重合反応は、高エネルギー線照射後、室温(23℃前後)から120℃までの温度条件下で、数分から10時間程度行なう。

反応終了後は、水または温水等で洗浄し、未反応モノマーや生成した非グラフトポリマーを除去する。

これらの親水性モノマーは、そのままでも使用できるが、水溶液として使用する場合には、モノマー濃度が5~90重量%、好ましくは10~80重量%の溶液が用いられる。水は、蒸留水や脱イオン水など清浄な水を使用する。

なお、高エネルギー照射に加えて、多孔膜表面に過酸化剤などの熱重合触媒と親水性モノマーとを存在させ、加熱することによってもグラフト重合を行なうことができる。

さらに、グラフト重合体部分を加水分解するなどの変性を行なってもよい。

(以下余白)

#### 【作用】

本発明の製造法により作成した多孔性分離膜は、延伸法などにより作成した3次元網目構造を有する分離膜の低分離性能と、エッチング法により作成した分離膜の親水性や生体適合性等の不足という両者の欠点を補うものである。

すなわち、薄膜でも機械的強度の大きな疎水性ポリマーフィルムを用いて、エッチング法によって孔径の均一な高分離効率の多孔膜を得、これに親水性モノマーをグラフト重合させることにより、親水性や生体適合性等の機能性が付与された多孔性分離膜が得られるのである。

ベースポリマーとして、機械的強度の大きなポリマーを用いているため、外圧による孔径の変化が少なく、また、水系で使用しても、溶解、膨潤等の問題が発生しない。

(以下余白)

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

##### 【実施例1】

ポリエチレンフィルム(厚さ6 $\mu$ m)にイオン加速器にてN<sup>+</sup>イオンを照射した。照射条件は、加速電圧3MeV、照射量 $1 \times 10^{16}$ /cm<sup>2</sup>である。

このようにして作成した膜を、10gのK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、35ml/30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のエッチング剤を使用して、その中に85℃で3時間浸漬してエッチング処理を行なった。その結果、孔径0.1 $\mu$ mの蓮孔型の孔を有するポリエチレン多孔膜を得た。

次いで、この多孔膜に1Mradの電子線を照射した後、アクリル酸モノマー50%水溶液中に浸漬し、表面にアクリル酸を付着させてグラフト重合反応を行なった。5時間55℃で反応させた後、多孔膜を十分に水洗してグラフト変性多孔性

ポリエチレンフィルムを得た。

得られた多孔性ポリエチレンフィルムの重量増加率は、グラフト重合前のフィルム重量を基準にして8重量%であった。

得られた多孔膜は、孔径が均一で、かつ、アクリル酸をグラフト重合して表面を改質しているため、親水性が付与され、水に対するぬれが良好である。そして、ベースポリマーとして疎水性のポリエチレンを用いているため、水中で溶解したりあるいは膨潤したりしない。したがって、生体等の水系での分離用の多孔性分離膜として好適である。

#### [実施例2]

ポリフッ化ビニリデンフィルム(厚さ6 $\mu$ m)にイオン加速器にてN<sup>+</sup>イオンを照射した。照射条件は、加速電圧3MeV、照射量1 $\times$ 10<sup>8</sup>/cm<sup>2</sup>である。

このようにして作成した膜を、5規定のKOHのエッチング剤を使用し、90℃で30時間浸漬処理することにより、0.1 $\mu$ mの孔径を有する

ことがない。したがって、このような特性を生かして、バイオテクノロジー分野等での細菌やウイルスの分離などの水系での分離に好適に使用することができる。

出願人 住友電気工業株式会社  
代理人 弁理士 西川繁明

直孔型の孔をもつ多孔膜を得た。

この多孔膜に、1Mradの電子線を照射した後、実施例1と同様にしてアクリル酸をグラフト重合させた。

得られた多孔膜は、機械的強度の大きなポリマーを用いているため、孔径の変化が少なく、孔径が均一で高分離効率を有し、しかも親水性が付与されたものである。そして、ベースポリマーが疎水性であるため、水系での分離用にも好適に使用することができる。

#### [発明の効果]

本発明の製造方法によれば、機械的強度の大きな疎水性のポリマーフィルムを用いているため、孔径の変化が少なくかつ均一の多孔膜をエッチング法により作成でき、しかも親水性モノマーのグラフト重合によって表面を改質しているため、水となじみ易い多孔性分離膜を得ることができる。この多孔性分離膜は、ベースポリマーが疎水性であるため、水系での分離用途に用いても、溶解または膨潤して孔径が変化したり、強度が低下する